

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-128923

(43)Date of publication of application : 19.05.1998

(51)Int.Cl.:

B32B 27/30

B32B 27/30

A23L 3/00

B65D 81/24

(21)Application number : 09-256217

(71)Applicant : KUREHA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 05.09.1997

(72)Inventor : TANAKA HIDEAKI

OBA HIROYUKI

SATO TOMOAKI

HASEGAWA TOMOHISA

(30)Priority

Priority number : 08257514

Priority date : 06.09.1996

Priority country : JP

## (54) RETORT PACKAGING CONTAINER, PACKAGE, AND RETORT PROCESS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve resistance to hot water for high temperature steam or hot water and at the same time, oxygen barrier properties by using a laminated film the outermost layer of which is a layer comprising a crosslinked structure obtained by coupling poly(meth)acrylic acid to polyalcohol polymer with ester.

SOLUTION: A retort packaging container is formed of a laminated film the outermost layer is a layer comprising a crosslinked structure obtained by coupling poly(meth)acrylic acid A to polyalcohol polymer B with ester, and a package is manufactured by packaging and filling this container with contents. The mixture ratio of A to B (mass ratio) is preferably 99:1-20:80 and is more preferably 95:5-40:60, and further, is optimally 95:5-60:40, from the viewpoint that the laminated film has to maintain, outstanding oxygen barrier properties eve under high temperature conditions and also superb oxygen barrier properties through performing a retort treatment in water containing a metal ion generated from a metal.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-128923

(43)公開日 平成10年(1998)5月19日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	A
	1 0 2		1 0 2
A 2 3 L 3/00	1 0 1	A 2 3 L 3/00	1 0 1 C
B 6 5 D 81/24		B 6 5 D 81/24	L

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 11 頁)

(21)出願番号	特願平9-256217	(71)出願人	000001100 呉羽化学工業株式会社 東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号
(22)出願日	平成9年(1997)9月5日	(72)発明者	田中 英明 茨城県新治郡玉里村大字上玉里18-13 呉 羽化学工業株式会社樹脂加工技術センター 内
(31)優先権主張番号	特願平8-257514	(72)発明者	大場 弘行 茨城県新治郡玉里村大字上玉里18-13 呉 羽化学工業株式会社樹脂加工技術センター 内
(32)優先日	平8(1996)9月6日	(74)代理人	弁理士 三浦 良和
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 レトルト包装用容器および包装体、並びにレトルト方法

(57)【要約】

【課題】高温水蒸気や熱水に対する耐熱水性のみならず酸素ガスバリアー性に優れ、且つ酸素ガスバリアー性能が熱水処理を受けても変わらないか、或いは熱水処理前より低下することのないレトルト包装用容器およびそれを用いたレトルト方法を提供すること。

【解決手段】ポリ(メタ)アクリル酸(A)とポリアルコール系ポリマー(B)がエステル結合してなる架橋構造体から形成される層を最外層とした積層フィルムのレトルト包装用容器およびそれを用いたレトルト方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリ(メタ)アクリル酸(A)とポリアルコール系ポリマー(B)がエステル結合してなる架橋構造体から形成される層を最外層とした積層フィルムからなるレトルト包装用容器。

【請求項2】架橋構造体が(A)と(B)の質量比9:1~20:80で構成されている請求項1記載のレトルト包装用容器。

【請求項3】ポリアルコール系ポリマー(B)が糖類またはポリビニルアルコールである請求項1または2記載のレトルト包装用容器。

【請求項4】糖類が澱粉である請求項3記載のレトルト包装用容器

【請求項5】請求項1~4のいずれかに記載のレトルト包装用容器に充填包装された包装体。

【請求項6】請求項1~4のいずれかに記載のレトルト包装用容器を金属(C)を含む水中で処理することを特徴とするレトルト方法。

【請求項7】請求項5記載の包装体を金属(C)を含む水中で処理することを特徴とするレトルト方法。

【請求項8】金属(C)がアルカリ土類金属であることを特徴とする請求項6または7記載のレトルト方法。

【請求項9】アルカリ土類金属がカルシウムまたはマグネシウムであることを特徴とする請求項8記載のレトルト方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定フィルムからなるレトルト(湯殺菌やレトルト殺菌)用の包装容器および該容器に食品が充填された包装体、およびそれを用いたレトルト方法に関する。より詳しくは、ポリ(メタ)アクリル酸とポリアルコール系ポリマーからなる、耐熱水性、酸素等のガスバリアー性に優れたフィルムからなるレトルト包装用容器、およびそれを用いたレトルト方法に関する。本発明で用いるフィルムは、耐熱水性(水や沸騰水に不溶性)及びレトルト処理後の酸素ガスバリアー性に優れているため、充填内容物が酸化等の酸素による品質の劣化を受け易い、水分や油分を多量に含んだ食品等のレトルト包装用容器としての用途に好適である。本発明のレトルト包装用容器は酸素ガスなどのガスバリアー性能が熱水などの処理に対して安定であることが特徴である。

【0002】

【従来の技術】近年、核家族化、夫婦共稼ぎ等の生活スタイルの浸透によってインスタント食品、電子レンジ食品、レトルト食品が広く普及している。これらの普及に相まって食品加工技術、包装技術も大きく進歩している。レトルト包装は、古くから缶・ビン詰が使われているが、近年プラスチック容器包装の種々の形態が開発され、材料の複合化も進み、レトルト包装の選択範囲も広

がっている。缶詰同様に常温で保存できるレトルト食品は、レトルト殺菌-常温販売の形態をとり、日常の食生活の一部となっている。食品を包装容器内で加圧加熱殺菌するレトルト包装用容器に望まれる性質として、レトルト包装の工程上から高温水蒸気や熱水に対する耐熱水性のみならず長期間の保存に耐えるためには、酸素などに対する気体遮断性や遮光性が考慮されねばならない。これらの要求性能の内、耐熱水性、気体遮断性を有するフィルムについては種々の包装材料が開発されている。従来、レトルト包装用の包装材料として、ポリエステル/アルミ箔/ポリプロピレン、ポリエステル/ナイロン/アルミ箔/ポリプロピレン、ナイロン/ポリプロピレン等のラミネートフィルムが一般に用いられている。本発明者等は、特開平7-102083号公報でポリビニルアルコール及びポリ(メタ)アクリル酸の部分中和物とを含む混合物から形成されたフィルムであって水に不溶性で、酸素ガスバリアー性に優れ、しかも着色の少ないフィルム及びその製造方法を、また特開平7-165942号公報で、ポリ(メタ)アクリル酸及び/又はその部分中和物と、澱粉類などの糖類とを含む混合物から形成されたフィルムであって、耐水性、酸素ガスバリアー性等のガスバリアー性に優れたフィルム及びその製造方法を提案した。また、特開平7-205379号公報でポリビニルアルコールとポリ(メタ)アクリル酸またはポリ(メタ)アクリル酸の部分中和物とを含む混合物から形成された水に不溶性で、酸素ガスバリアー性に優れたフィルムをガスバリアー性層として含有する多層のガスバリアー性積層体及びその製造方法を、特開平7-251485号公報でポリ(メタ)アクリル酸及び/又はその部分中和物と糖類を含む混合物から形成された耐水性とガスバリアー性に優れたフィルムをガスバリアー性層として含む多層の積層体及びその製造方法を提案した。これらのフィルムの有する耐水性とガスバリアー性とを効率的に利用する検討がなされてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、本発明者らが既に提案した特開平7-165942号および特開平7-205379号の発明に基づき、その特定用途を検討したものである。本発明の目的は高温水蒸気や熱水に対する耐熱水性のみならず酸素ガスバリアー性に優れ、且つ酸素ガスバリアー性能が熱水処理を受けても変わらないか、或いは熱水処理前より低下することのないレトルト包装用容器、包装体およびそれらのレトルト方法を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、ポリ(メタ)アクリル酸(A)とポリアルコール系ポリマー(B)がエステル結合してなる架橋構造体から形成される層を最外層とした積層フィルムからなるレトルト包装用容器を金属(C)を含む水中(例えば水道水)でレト

ルト処理することにより、包装容器が耐熱水性で、酸素ガスバリアー性が優れ、且つ熱水処理（レトルト処理）前より低下することがないことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】即ち、本発明の第1によれば、ポリ（メタ）アクリル酸（A）とポリアルコール系ポリマー（B）がエステル結合してなる架橋構造体から形成される層を最外層とした積層フィルムからなるレトルト包装用容器、および該包装容器に充填包装された包装体が提供される。そして本発明のレトルト方法と組み合わせることにより耐熱水性のみならず酸素ガスバリアー性に優れ、且つ酸素バリアー性能が熱水処理を受けても変わらないか、或いは熱水処理前より低下することのないレトルト包装用容器およびレトルト包装体が提供される。また、本発明の第2によれば、ポリ（メタ）アクリル酸（A）とポリアルコール系ポリマー（B）がエステル結合してなる架橋構造体から形成される層を最外層としたレトルト包装用容器を金属（C）を含む水中で処理することを特徴とするレトルト方法が提供される。第1の発明のレトルト包装用容器の最外層は、第2の発明のレトルト方法により、レトルト処理中、最外層に金属イオンが浸透し、ポリ（メタ）アクリル酸由来の遊離カルボキシル基と塩を形成し、第1発明の最外層に見られる架橋構造に加えて、それとは異なる新たなイオン架橋構造もとるようになる。その結果、該レトルト包装用容器は耐熱水性のみならず酸素ガスバリアー性に優れ、且つ酸素バリアー性能が熱水処理を受けても変わらないか、或いは熱水処理前より低下することのないレトルト包装用容器となる。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。本発明のレトルト包装用容器を構成する最外層に配置されるフィルムは、ポリ（メタ）アクリル酸（A）とポリアルコール系ポリマー（B）がエステル結合してなる架橋構造体からなっている。

【0007】本発明で云う架橋構造体とは、ポリ（メタ）アクリル酸（A）とポリアルコール系ポリマー（B）からなる膜状物を特定の条件下で熱処理することにより得られるエステル結合（エステル架橋）を有する樹脂であり、「架橋構造」とは、後述の方法に従って測定されるエステル化度を有する樹脂組成物およびフィルムの構造を云う。（A）と（B）の間に形成されたエステル結合の存在は、（A）と（B）からなる膜状物を特定条件で熱処理することにより得られたフィルムのIRスペクトル（赤外線吸収スペクトル）から確認することができる。また、IRスペクトルからは、生成したエステル結合の量の概算値を求めることができる。その方法については後述する。

【0008】本発明で用いるポリ（メタ）アクリル酸（A）とは、アクリル酸およびメタクリル酸系の重合体

であって、カルボキシル基を2個以上含有し、それらのカルボン酸系ポリマーおよびカルボン酸系ポリマーの部分中和物を含めた総称である。具体的には、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸とメタクリル酸との共重合体、それらの部分中和物、あるいはこれらの2種以上の混合物である。また、水に可溶な範囲でアクリル酸、メタクリル酸とそれらのメチルエステル、エチルエステルとの共重合体を用いることもできる。これらの中では、アクリル酸またはメタクリル酸のホモポリマーや両者の共重合体が好ましく、アクリル酸のホモポリマーやアクリル酸が優位量となるメタクリル酸との共重合体が、酸素ガスバリアー性の点で、特に好適なものである。ポリ（メタ）アクリル酸の数平均分子量は、特に限定されないが、2,000～250,000の範囲が好ましい。

【0009】ポリ（メタ）アクリル酸の部分中和物は、ポリ（メタ）アクリル酸のカルボキシル基をアルカリで部分的に中和する（即ち、カルボン酸塩とする）ことにより得ることができる。アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化アンモニウムなどが挙げられる。部分中和物は、通常、ポリ（メタ）アクリル酸の水溶液にアルカリを添加し、反応させることにより得ることができる。この部分中和物は、アルカリ金属塩またはアンモニウム塩などである。このアルカリ金属塩は一価の金属またはアンモニウムイオンとしてフィルム成分に含まれる。ポリ（メタ）アクリル酸の部分中和物を用いると、成形品の熱による着色を抑えることがあり得るので、場合によりこれを用いることが望ましい。

【0010】ポリ（メタ）アクリル酸とアルカリの量比を調節することにより、所望の中和度とすることができ。ポリ（メタ）アクリル酸の部分中和物の中和度は、得られるフィルムの酸素ガスバリアー性の程度を基準として、選択することが好ましい。

【0011】なお、中和度は、式：中和度（%）＝ $(N/N_0) \times 100$ により求めることができる。ここで、Nは部分中和されたポリ（メタ）アクリル酸1g中の中和されたカルボキシル基のモル数、N<sub>0</sub>は部分中和する前のポリメタアクリル酸1g中のカルボキシル基のモル数である。

【0012】特開平7-102083号公報および特開平7-165942号公報の記載によれば、ポリ（メタ）アクリル酸及びポリ（メタ）アクリル酸部分中和物からなる群より選ばれた少なくとも1種のポリ（メタ）アクリル酸系ポリマー（A）とポリアルコール系ポリマー（B）からなる本発明の最外層に用いられる類のフィルムの酸素ガスバリアー性は、フィルム作成時の熱処理条件および用いた両ポリマーの混合割合を一定にした場合、用いた（A）の中和度の影響を受けることが分かっている。（A）としてポリ（メタ）アクリル酸を用いた

場合と比較して、用いるポリ(メタ)アクリル酸を中和することで、得られるフィルムの酸素ガスバリアー性は向上する傾向にある。更に中和度を増加してゆくと、フィルムの酸素ガスバリアー性は極大値(酸素透過度の極小値)を経て低下してゆく傾向にある。中和度が20%を越える場合には、未中和のポリ(メタ)アクリル酸を用いた場合よりもフィルムの酸素ガスバリアー性は低下する。したがって、酸素ガスバリアー性の観点から、本発明を構成する最外層を形成するのに用いるポリ(メタ)アクリル酸(A)は、通常未中和物か中和度20%以下の部分中和物を用いることが望ましい。更に好ましくは、未中和物か中和度15%以下の部分中和物を用いることが望ましい。

【0013】本発明で用いるポリアルコール系ポリマー(B)とは、分子内に2個以上の水酸基を有する低分子化合物からアルコール系重合体までを含み、ポリビニルアルコール(PVA)や糖類および澱粉類を含むものである。PVAはケン化度が通常95%以上、好ましくは98%以上であり、平均重合度が通常300~1500である。また、(A)との相溶性の観点からビニルアルコールを主成分とするビニルアルコールとポリ(メタ)アクリル酸との共重合体を用いることもできる。糖類としては、単糖類、オリゴ糖類および多糖類を使用する。これらの糖類には、特開平7-165942号公報に記載の糖アルコールや各種置換体・誘導体なども含まれる。これらの糖類は、水に溶解性のものが好ましい。澱粉類は、前記多糖類に含まれるが、本発明で 사용되는澱粉類としては、小麦澱粉、トウモロコシ澱粉、モチトウモロコシ澱粉、馬鈴薯澱粉、タピオカ澱粉、米澱粉、甘藷澱粉、サゴ澱粉などの生澱粉(未変性澱粉)のほか、各種の加工澱粉がある。加工澱粉としては、物理的変性澱粉、酵素変性澱粉、化学分解変性澱粉、化学変性澱粉、澱粉類にモノマーをグラフト重合したグラフト澱粉などが挙げられる。これらの澱粉類の中でも、水に可溶性の加工澱粉が好ましい。澱粉類は、含水物であってもよい。また、これらの澱粉類は、それぞれ単独で、或いは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0014】(A)と(B)との混合比(質量比)は、高湿度条件下でも優れた酸素ガスバリアー性を有するという観点および金属(C)から生じる金属イオンを含む水中でレトルト処理した後、優れた酸素ガスバリアー性を維持するという観点から、好ましくは99:1~20:80、さらに好ましくは95:5~40:60、最も好ましくは95:5~60:40である。

【0015】本発明の架橋構造体を構成する原料組成物の調製と製膜法の例を述べる。ポリ(メタ)アクリル酸(A)とポリアルコール系ポリマー(B)との混合物は、各成分を水に溶解させる方法、各成分の水溶液を混合する方法、ポリアルコール系ポリマー水溶液中でアクリル酸モノマーを重合させる方法、その場合、所望によ

り重合後アルカリで中和する方法などが採用される。ポリ(メタ)アクリル酸(A)と、例えば、糖類とは水溶液にした場合、均一な混合溶液が得られる。水以外に、アルコールなどの溶剤、あるいは水とアルコールなどとの混合溶剤を用いてもよい。

【0016】また、(A)と(B)との熱処理によるエステル化反応を促進する目的で両ポリマーの混合溶液調製の際に、水に可溶性無機酸または有機酸の金属塩を適宜添加することができる。金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属を挙げることができる。無機酸または有機酸の金属塩の具体的な例としては、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、臭化ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、亜リン酸水素二ナトリウム、リン酸二ナトリウム、アスコルビン酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、次亜硫酸ナトリウム等が挙げられる。無機酸および有機酸の金属塩の添加量は、両ポリマーの混合溶液中の固形分量に対して、通常0.1~20質量部、好ましくは1~15質量部である。

【0017】これらの原料組成物から膜状物を形成する方法は、特に限定されないが、例えば、混合物の水溶液をガラス板やプラスチックフィルム等の支持体上に流延し、乾燥して皮膜を形成させる溶液流延法、あるいは混合物の高濃度の水溶液をエキストルーダーにより吐出圧力をかけながら細隙から膜状に流延し、含水フィルムを回転ドラムまたはベルト上で乾燥する押出法などがある。これらの製膜法の中でも、特に、溶液流延法(キャスト法、コーティング法)は、透明性に優れた乾燥皮膜を容易に得ることができるため好ましい。

【0018】溶液流延法を採用する場合には、固形分濃度は、通常、1~30質量%程度とする。水溶液を調製する場合、所望によりアルコールなど水以外の溶剤や柔軟剤等を適宜添加してもよい。また、予め、可塑剤や熱安定剤等を少なくとも一方の成分に配合しておくこともできる。フィルムの厚みは、使用目的に応じて適宜定めることができ、特に限定されないが、通常、0.01~100μm、好ましくは0.1~50μm程度である。

【0019】本発明のレトルト包装用容器は、特定性能を有する樹脂組成物からなる最外層と熱可塑性樹脂からなる層との少なくとも2層の積層フィルムから構成されている。熱可塑性樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ナイロン6・6共重合体、ナイロン6・12共重合体などのポリアミド、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸塩共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体などのポリオレフィン、ポリ塩化ビニリデン、ポリフェニレンサルファイドなどを挙げることが

できる。

【0020】熱可塑性樹脂の層との積層フィルムを得るには、接着剤層を介し、または介することなく、コーティング法、ドライラミネート法、押出コーティング法などの公知の積層方法を採用することができる。コーティング法（流延法を含む）では、ポリ（メタ）アクリル酸と例えば糖類の混合物溶液を、エアナイフコーター、キスロールコーター、メタリングバーコーター、グラビアロールコーター、リバースロールコーター、ディップコーター、ダイコーター等の装置、あるいは、それらを組み合わせた装置を用いて、熱可塑性樹脂の層上に所望の厚さにコーティングし、次いでアーチドライヤー、ストレーバードライヤー、タワードライヤー、フローティングドライヤー、ドラムドライヤーなどの装置、あるいは、それらを組み合わせた装置を用いて、熱風の吹き付けや赤外線照射などにより水分を蒸発させて乾燥させ、膜状物を形成させる。

【0021】ドライラミネート法では、ガスバリアー性フィルム（本発明の組成物から形成される最外層）と熱可塑性樹脂から形成されたフィルムまたはシートを貼り合わせる。押出コーティング法では、ガスバリアー性フィルム上に、熱可塑性樹脂を溶融押出して、積層フィルムを形成する。

【0022】更に、膜状物が形成された熱可塑性樹脂層を前述の乾燥装置を用いて、特定の条件下熱処理することで、特定性能を有する最外層と熱可塑性樹脂からなる積層体が得られる。特定条件下での熱処理における耐熱性の観点から、熱可塑性樹脂としては延伸PETフィルム、延伸ナイロンフィルム、延伸プロピレンフィルム等の耐熱性フィルムを用いることが好ましい。特に、PETやナイロン6等の融点またはピカット軟化点が180℃以上の熱可塑性樹脂から形成された耐熱性フィルムはガスバリアー性フィルムと密着した積層フィルムを与えるなどの点から、さらに好ましく用いられる。融点は、JIS K7121により、ピカット軟化点は、JIS K7206により、それぞれ測定したものである。

【0023】積層フィルムの最内層（被包装物に直接接する側）には、積層容器を製造する際熱接着する場合を考慮して熱シール或いは高周波シール可能な材料（シーラント）を使用するのが好ましい。熱シール可能な樹脂としては、例えば低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸塩共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体等のポリオレフィン、ナイロン6・66共重合体、ナイロン6・12共重合体などのナイロン共重合体などが挙げられる。高周波シール可能な樹脂としては、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ナイロン6、ナイロン66などが挙げられる。

【0024】前記の特定組成物から形成された特定性能

を持つ最外層を有する積層フィルムを得るには、得られた積層膜状体を熱処理する。熱処理は、特開平7-102083号公報および特開平7-165942号公報記載の熱処理条件を用いて行う。即ち、ポリアルコール系ポリマー（B）として糖類が用いられた場合は、好ましくは該膜状体を、下記関係式（a）及び（b）で規定する熱処理温度と熱処理時間の関係を満足する条件下で、熱処理する。

【0025】

【数1】

$$(a) \log t \geq -0.0622 \times T + 28.48$$

$$(b) 373 \leq T \leq 573$$

〔式中、tは、熱処理時間（分）で、Tは、熱処理温度（K）である。〕

【0026】この熱処理条件を採用することにより、ポリ（メタ）アクリル酸（A）と糖類とのエステル反応の生成物から形成されたフィルムであって、30℃、80%RHの条件下で測定した酸素ガス透過係数が、 $1 \times 10^{-11} \text{ mol/m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$  ( $5.00 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$ ) 以下の優れた酸素ガスバリアー性を有するフィルムを得ることができる。尚、本発明においては、酸素透過度の測定は、ASTM D3985-81記載の方法によって測定し得られた酸素透過度の測定値にフィルムの厚みを乗じることによって酸素透過係数を算出する。酸素透過係数の単位は、ASTM D3985-81記載のSI単位を用い、（ ）内に慣用的に用いられている単位での酸素透過係数を併記した。測定サンプルが積層体の場合には下式を用いることにより、ガスバリアー性フィルム単体の酸素透過係数を算出する。

$$1/P_{\text{total}} = 1/P_1 + 1/P_2 + \dots + 1/P_i, \text{ ここで } P_{\text{total}}: \text{積層フィルムの酸素透過度}$$

$$P_1, P_2, P_i: 1, 2, i \text{ 番目の層の酸素透過度}$$

(J. COMYN, POLYMER PERMEABILITY, ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHERS (1986) より引用した)

即ち、積層フィルムの酸素透過度、及びラミネートに用いたフィルム単体の酸素透過度をそれぞれ測定することでガスバリアー性フィルム単体の酸素透過係数を算出する。

【0027】また、さらに好ましくは、上記関係式

(a) に代えて下記の関係式（c）を満足させる熱処理条件を採用してもよい。ただし、Tは、上記関係式（b）を満足するものとする。熱処理条件（a）、（b）によって、最終製品の酸素ガスバリアー性、耐水性を有する積層膜状物を得ることができる。

【0028】

【数2】

$$(c) \log t \geq -0.0631 \times T + 29.32$$

【0029】また、ポリアルコール系ポリマー（B）がポリビニルアルコール（PVA）の場合の熱処理条件は（a'）および（b'）で規定したものが好ましい。

【0030】

【数3】

$$(a') \log t \geq -0.0582 \times T + 26.06$$

$$(b') 373 \leq T \leq 573$$

【式中、tは、熱処理時間（分）で、Tは、熱処理温度（K）である。】

【0031】また、さらに好ましくは、上記関係式（a'）に代えて下記の関係式（c'）を満足させる熱処理条件を採用してもよい。ただし、Tは、上記関係式（b'）を満足するものとする。熱処理条件（a'）、（b'）によって、酸素ガスバリアー性、耐水性を有する積層膜状物を得ることができる。

【0032】

【数4】

$$(c') \log t \geq -0.0564 \times T + 25.53$$

【0033】この熱処理は、例えば、フィルムまたは支持体とフィルムの積層物を所定温度に保持したオープン中に所定時間入れることにより行うことができる。また、所定温度に保持したオープン中を所定時間内で通過させることにより、連続的に熱処理を行ってもよい。この熱処理により、ポリ（メタ）アクリル酸（A）とポリアルコール系ポリマー（B）とのエステル化反応の生成物から、高湿度条件下でも高度の酸素ガスバリアー性を有するレトルト包装用フィルムを得ることができ、しかも、このフィルムは、水や沸騰水に対して不溶性となり耐水性を有している。また熱処理により、分子中のポリ（メタ）アクリル酸（A）のカルボキシル基とポリアル

コール系ポリマー（B）の水酸基とがエステル結合（エステル架橋）を形成し架橋構造体となる。前記のエステル架橋の程度（エステル化度）は、主にフィルムの表層部分に関して後述する赤外線吸収スペクトル法によって測定されるものであるため、本発明においてはフィルムの少なくとも一部、即ち少なくともその表層部分が前記のエステル化度を示せばよい（換言すれば、フィルムの内部が前記エステル化度を示すことは必須ではない）。

【0034】本発明のレトルト包装用容器を構成する最外層に配置されるフィルムのエステル化度、および酸素ガスバリアー性は、（A）と（B）からなる膜状物を熱処理する際の熱処理条件で変化する。熱処理温度が高く、熱処理時間が長くなるほどエステル化度、および酸素ガスバリアー性は高くなる。したがって本発明のレトルト包装用容器を構成する最外層に配置されるフィルムのエステル化度は、酸素ガスバリアー性の観点から好ましくは5%以上、更に好ましくは10%以上であることが望ましい。

【0035】得られた、積層フィルムを最内層同士を熱溶着し、一方向のみ開口した袋体（パウチ）、スタンデ

イングパウチ、ピローあるいは深絞り容器の蓋材、底材等のレトルト包装用容器とすることができる。レトルト包装容器を構成する積層フィルムは、2層構成でも3層構成でも、或いはそれ以上の層構成でもよい。本発明のレトルト包装容器を構成する積層フィルムの層構成には、積層フィルムに要求される物性に応じて、既存のラミネート用基材を適宜選択して用いることができる。例えば、強度が要求される場合には、延伸ナイロンフィルム、内容物のシーラントへの臭いの収着防止やシーラントから内容物への臭いの移行防止の目的では、ポリエステル系のシーラントやメタロセン触媒を用いた重合によるポリエチレンやポリプロピレン等のフィルムが選択される。また、包装体としては、その開封時のフィルムの引裂性や易剥離性等の要求物性に応じて、延伸フィルムや易剥離性シーラントが選択される。積層フィルムの厚さは、全層厚さとして、好ましくは10～1000μm、更に好ましくは20～800μmである。最外層の厚さは好ましくは0.01～100μm、さらに好ましくは0.1～50μm程度である。最外層に隣接している熱可塑性樹脂層の厚さは、好ましくは5～900μm、更に好ましくは5～800μm程度である。各層の厚さを前記全層厚さの範囲内に入るように適宜選ぶことができる。得られる容器は耐熱水性、耐薬品性、機械的強度、耐湿性、ガスバリアー性を有するレトルト包装用の容器となる。これらの容器に食品などを充填包装しレトルト（湯殺菌やレトルト殺菌）処理のための包装体とする。湯殺菌（ボイル）やレトルト殺菌を必要とする食品包装用途の具体的な例としては、畜肉加工品や乳製品等の中で湯殺菌を必要とするものや、カレーやシチュー、パスタソース等の調味食品、中華料理の素等の合わせ調味料、ベビーフード、オーブントースターおよび電子レンジ用食品等の調理済み食品、スープ類、デザート類、農畜水産加工品の中でもジャガイモやとうもろこし等殺菌処理を兼ねて煮沸を行う食品の包装用途等、様々な用途を挙げることができる。

【0036】レトルト処理は、通常用いられる殺菌条件でよい。具体的には、温度、105～130℃、圧力、0.3～1.7kg/cm<sup>2</sup>、時間1～40分の範囲の条件で行うものや、また、100℃以下のボイル処理を行うものが好ましい。レトルト処理に用いる水には、金属（C）または金属イオンが含まれていなければならない。金属（C）の含有量は、レトルト処理を行う包装体の最外層樹脂組成物の質量にも左右されるが、熱水レトルト処理を行うレトルト釜の容積から、用いる熱水の量および一度に処理できる包装体の量を考慮すると、通常は1ppm以上であることが好ましい。また、金属（C）としては、アルカリ土類金属や亜鉛、銅、コバルト、ニッケル、マンガンなどの2価の金属やアルミニウムを用いることができる。それらの金属または金属イオンは、ハロゲン化物、水酸化物、酸化物、炭酸塩、次亜

塩素酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩や酢酸塩、(メタ)アクリル酸塩等の有機酸塩の形で供給することができる。これらの金属の中でもアルカリ土類金属が好ましく用いられる。アルカリ土類金属の中でも特にマグネシウムおよびカルシウムが実用上、さらに好ましい。これらの金属イオンは、水道水、井戸水等に含まれた状態、あるいは水溶液、懸濁液の状態で用いられる。

【0037】レトルト処理後の包装体容器を構成する積層体中の最外層に配置されるガスバリアー性フィルムの酸素透過係数は、 $5.1 \times 10^{-23} \sim 5.1 \times 10^{-29} \text{ mol/m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$  (30℃、80%RH)を示すことが好ましい(包装容器を構成する積層体の酸素ガス透過度を用いて表現すると、 $0.01 \sim 10 \text{ cm}^3 (\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$  (30℃、80%RH)を示すことが好ましい)。

【0038】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0039】[酸素透過度の測定]ラミネートフィルムの酸素透過度はModern Control社製酸素透過試験機OXTRAN2/20を用いて、湿度30℃ 20 相対湿度80%の条件下で測定した。

【0040】[エステル化度(エステル架橋度)の測定] (A)と(B)からなる膜状物を特定条件で熱処理することにより得られたフィルムのIRスペクトルを測定すると $1600 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ の領域の $1705 \text{ cm}^{-1}$ 付近に吸収極大をもつスペクトルが得られる。この吸収帯は、ポリ(メタ)アクリル酸(A)由来のC=O伸縮振動に帰属されるが、ポリ(メタ)アクリル酸

(A)中の遊離カルボキシル基の炭素・酸素二重結合およびエステル結合に由来する炭素・酸素二重結合の両方を含むものである。エステル結合に由来するC=O伸縮振動の吸収帯は、通常 $1735 \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ にある。そこで、得られたスペクトルを加工しエステル結合を形成した炭素・酸素二重結合のC=O伸縮振動の吸収のみを単離することができる。

【0041】その方法としては、スペクトルの波形を解析することによるピーク分析法や、得られた熱処理フィルムのスペクトルから熱処理前の膜状物のスペクトルを差し引くことで遊離カルボキシル基のみの寄与を消去する差スペクトル法がある。こうして得られる熱処理フィルム中のエステル結合のC=O伸縮振動の吸光度( $A_{\text{C=O, ESTER}}$ )と遊離カルボキシル基のC=O伸縮振動の吸光度( $A_{\text{C=O, FREE}}$ )からエステル結合量の概算値をエステル化度(エステル架橋度)と定義する。エステル化度は次式で表される。

(エステル化度) =  $\{ (A_{\text{C=O, ESTER}}) / [ (A_{\text{C=O, ESTER}}) + (A_{\text{C=O, FREE}}) ] \} \times 100 (\%)$   
したがって、上記のエステル化度(エステル架橋度)は、熱処理フィルム表面の全ての炭素・酸素二重結合に 50

対するエステル結合の炭素・酸素二重結合のモル%である。

【0042】以下により具体的にエステル化度の定量方法を説明する。

(赤外線吸収スペクトル測定) IRスペクトル測定に先立って、被測定試料たるフィルムまたは樹脂層に対して前処理を行う。被測定試料を予め温度30℃、相対湿度90%の恒温恒湿槽中に24時間放置する。次いで測定の直前に、被測定試料を105℃のオーブン中に1時間保持する。後者の加熱保持操作はIRスペクトル測定における被測定試料中の水の影響を無くするための乾燥処理である。また、前者の前処理は、以下の理由により行う。被測定試料であるフィルムを得るための熱処理に際して、フィルムの主原料であるポリアクリル酸に含まれるカルボキシル基間に酸無水物が形成される。生成した酸無水物のC=O伸縮振動の吸収スペクトルは、後述するエステル化度、イオン化度の定量に用いるエステル結合および遊離カルボキシル基由来の炭素・酸素二重結合のC=O伸縮振動の吸収スペクトルと重なる。また、こうして生じた酸無水物は、不安定で常温常湿度下でも加水分解して遊離カルボキシル基に戻る。よって、被測定試料の保管条件(温度、湿度、時間)によって試料中の酸無水物量が異なることになる。従って、被測定試料中の酸無水物を予め加水分解する目的で前者の前処理を行う。続いて、実際の測定に際しては、被測定試料のフィルムを $1 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ の大きさに切り取り、フィルムを反射板に接触させて、フィルム面のIRスペクトルを測定する。従って、測定の結果得られるIRスペクトルは、その吸収スペクトルを与える化学構造がフィルムの少なくとも表面部分に存在することを示している。実際の測定は減衰全反射(ATR)法により、反射板としてKRS-5 (Thallium Bromide-Iodide Crystal) をもちい、積算回数30回、分解能 $4 \text{ cm}^{-1}$ の条件で行う。

【0043】更に具体的に、差スペクトル法およびピーク分離法について説明する。

(差スペクトル法) 被測定試料およびポリ(メタ)アクリル酸の赤外線吸収スペクトル(波数 $1850 \text{ cm}^{-1}$ から $1600 \text{ cm}^{-1}$ の範囲)を前述の方法で測定する。ポリ(メタ)アクリル酸については、ポリ(メタ)アクリル酸の15質量%水溶液をポリエステルフィルム等の基材上に塗工乾燥して得られたポリ(メタ)アクリル酸層を測定試料とする。得られた二つの赤外線吸収スペクトルは、それぞれ、被測定試料についてはポリ(メタ)アクリル酸由来のカルボキシル基の炭素・酸素二重結合のC=O伸縮振動の吸収スペクトルおよびエステル結合をした炭素・酸素二重結合のC=O伸縮振動の吸収スペクトルが重なったスペクトルであり、ポリ(メタ)アクリル酸についてはポリ(メタ)アクリル酸由来のカルボキシル基の炭素・酸素二重結合のC=O伸縮振動の吸収スペクトルである。差スペクトル法では、上記被測定試料



の赤外線吸収スペクトル(波数 $1850\text{ cm}^{-1}$ から $1600\text{ cm}^{-1}$ の範囲)からポリアクリル酸の赤外線吸収スペクトル(波数 $1850\text{ cm}^{-1}$ から $1600\text{ cm}^{-1}$ の範囲)を差し引くことで、ポリ(メタ)アクリル酸由来のカルボキシル基の炭素・酸素二重結合の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動の吸収スペクトルのみを取り除き、エステル結合の炭素・酸素二重結合の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動の吸収スペクトルのみを単離する。差スペクトルを求める操作は、測定器(Perkin-Elmer社製FT-IR1710)の操作パネルにより行うが、その演算処理を具体的に説明する。測定された赤外線吸収スペクトルは、データポイント(吸収波数、吸光度)の集合である。スペクトルAとスペクトルBの差スペクトルを求める場合には、両スペクトルの各吸収波数における、吸光度の差を求める。得られたデータ(吸収波数、吸光度の差)の集合が差スペクトルである。

【0044】実際には、被測定試料のポリ(メタ)アクリル酸由来のカルボキシル基の炭素・酸素二重結合吸収スペクトル、およびエステル結合した炭素・酸素二重結合の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動の吸収スペクトルが重なったスペクトルからポリ(メタ)アクリル酸由来のカルボキシル基の炭素・酸素二重結合の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動の吸収スペクトルのみを差し引かなければならない。そのため差スペクトルを求める演算処理において、差し引くポリ(メタ)アクリル酸の吸収スペクトルに係数(任意の整数)を乗じて、被測定試料の吸収スペクトルに含まれるポリ(メタ)アクリル酸由来のカルボキシル基の炭素・酸素二重結合の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動の吸収スペクトルと同じスペクトルになるように加工する。しかし、係数を乗じたポリ(メタ)アクリル酸のスペクトルと被測定試料に含まれるポリ(メタ)アクリル酸由来のカルボキシル基の炭素・酸素二重結合の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動のスペクトルが等しいことを判断するのは困難である。従って、本発明では、下記の方法で差スペクトルを求める際の係数を求めた。被測定試料の赤外線吸収スペクトル(波数 $1850\text{ cm}^{-1}$ から $1600\text{ cm}^{-1}$ の範囲)からポリ(メタ)アクリル酸の赤外線吸収スペクトル(波数 $1850\text{ cm}^{-1}$ から $1600\text{ cm}^{-1}$ の範囲)に係数を乗じて、これを差し引くことで、差スペクトルを求める。この際係数を大きくして行くことで、ポリ(メタ)アクリル酸の赤外線吸収スペクトル(波数 $1850\text{ cm}^{-1}$ から $1600\text{ cm}^{-1}$ の範囲)の極大吸収波数(通常、 $1700\text{ cm}^{-1}$ 付近に極大吸収がみられる)の吸光度がスペクトルのベースライン(スペクトル上の波数 $1850\text{ cm}^{-1}$ と $1600\text{ cm}^{-1}$ のポイントを結ぶライン)よりも低くなる。つまり、係数を乗じたポリ(メタ)アクリル酸のスペクトルが被測定試料のスペクトルに含まれるポリ(メタ)アクリル酸由来のカルボキシル基の炭素・酸素二重結合の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動の吸収スペクトルよりも大きすぎたためである。そこで、次に係数の大きさを減少させて行くこと

で、差スペクトルのポリ(メタ)アクリル酸の赤外線吸収スペクトルの波数 $1850\text{ cm}^{-1}$ から $1600\text{ cm}^{-1}$ の範囲の極大吸収波数の吸光度を被測定試料のスペクトルのベースラインに一致させる。こうして得られたスペクトルをエステル化度を求めるために用いた。この方法を差スペクトル法と称した。

【0045】(ピーク分離法)ピーク分離法を用いる場合は、フーリエ変換赤外線吸収スペクトル測定装置としてピーク分離計算処理機能を有する島津製作所(株)製FT-IR-8200を用いる。赤外線吸収スペクトルの測定は、同様のATR法を用いてフィルムのIRスペクトルを測定し、付属のピーク分離ソフトを用い、フィルムの $1800\text{ cm}^{-1}$ ~ $1600\text{ cm}^{-1}$ の間に $1705\text{ cm}^{-1}$ 付近に極大吸収波数を有するスペクトルにつきピーク分離処理を行なう。

【0046】実際の測定は以下によって行った。Perkin-Elmer社製FT-IR1710型赤外線吸収スペクトル測定装置を用い、減衰全反射法(ATR法: Attenuated Total Reflection法の略称、「FT-IRの基礎と実際」(第2版)東京化学同人)により、

(A)と(B)からなる膜状物を特定の条件で熱処理して得られたフィルム(測定試料)および該フィルムの熱処理前の膜状物の表面赤外線吸収スペクトルを測定し、両者の差スペクトルを求めた。反射板にはKRS5を用い、60度の入射角で積算回数16回とした。この差スペクトルから熱処理して得られたフィルム中のエステル結合由来の炭素・酸素二重結合の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動の吸光度( $A_{\text{C-O,ESTER}}$ )と遊離カルボキシル基の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動の吸光度( $A_{\text{C-O,FREE}}$ )を求め、次式に従ってエステル化度を算出した。

$$(\text{エステル化度}) = \{ (A_{\text{C-O,ESTER}}) / [(A_{\text{C-O,ESTER}}) + (A_{\text{C-O,FREE}})] \} \times 100 (\%)$$

【0047】[ポリビニルアルコール水溶液(水溶液B1)の調製]ポリビニルアルコール(PVA)としてクラレ(株)製ポバール™105(ケン化度98.5%、平均重合度500)を用い、PVA10質量部に対して蒸留水90質量部を加え、PVAを加熱下溶解することでPVA10質量%水溶液(水溶液B1)を調製した。

[澱粉水溶液(水溶液B2)の調製]澱粉として和光純薬工業(株)製澱粉(水溶性)を用い、澱粉10質量部に対して蒸留水90質量部を加え、澱粉を加熱下溶解することで澱粉10質量%水溶液(水溶液B2)を調製した。

【0048】[部分中和ポリ(メタ)アクリル酸水溶液(水溶液A)の調製]ポリ(メタ)アクリル酸(PAA)として東亜合成化学(株)製アロン™A10-H(25%水溶液、数平均分子量150,000)を用い、蒸留水で2/5倍に希釈することでPAA10質量%水溶液を調製した。PAAの10質量%水溶液100質量部に対して、さらに水酸化ナトリウム0.56質量

部を加え、溶解して、中和度10%の部分中和PAA水溶液（水溶液A）を調製した。こうして得られた部分中和PAA水溶液の濃度は、約10質量%である。尚、PAAの中和度は式： $\text{中和度} = (N/N_0) \times 100 (\%)$ により求めることができる。ここで、Nは部分中和PAA 1g中の中和されたカルボキシル基のモル数、 $N_0$ は部分中和する前のPAA 1g中のPAAのカルボキシル基のモル数である。

【0049】（実施例1～3）水溶液B1と水溶液Aを混合して得られた水溶液を、延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム；東レ（株）製ルミラー™S10、厚さ12μm）上にリバースロールコーターを用いて、塗工乾燥し、PETフィルム上にPVAと10%中和PAAとの質量比が各々表2に示した混合割合の被膜を形成させた。被膜の厚みは1μmであった。さらに、該被膜が形成されたPETフィルムを230℃に調節した熱ロールに37秒間接触させることで熱処理を行った。得られた熱処理フィルムのPETフィルム側に接着剤（東洋モートン（株）製アドコート™AD335A、硬化剤；CAT10）層を介して無延伸ポリプロピレンフィルム（CPPフィルム、厚み50μm）をドライラミネートした。こうして得られたラミネートフィルム2枚のCPPフィルム面同士を重ね合わせ、富士インパルス社製インパルスシーラーを用いて3方シールし、該被膜が外表面に露出した内寸25cm×20cmの包装袋を作製した。さらに、包装袋の開放部分から蒸留水100mlを入れ、前記インパルスシーラーを用い開放部をシールし包装体とした。4方シールで囲まれた包装体の内寸は20cm×20cmであった。蒸留水を密封した包装体を水道水約3リットル中に浸漬し、トミー精工（株）製オートクレーブSD-30NDを用い、130℃、1.5kg/cm<sup>2</sup>の条件で20分間レトルト処理を行った。処理後、包装体を開封し、包装体片のラミネートフィルムを適当な大きさに切り離して、ラミネートフィルムとしての酸素透過度を測定し、この値とフィルム厚みから酸素透過係数を算出し、結果を表2に示した。なお、レトルト処理に用いた水道水中の金属濃度は原子吸光分析装置による測定で表1の値であった。

【0050】

【表1】

表1

金属原子	含有量
	ppm（金属原子として）
Na	2.0
K	3.0
Mg	2.3
Ca	10

【0051】（実施例4～10）水溶液B2と水溶液A

とを混合して得られた水溶液を、延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム；東レ（株）製ルミラー™S10、厚さ12μm）にリバースロールコーターを用いて、塗工乾燥し、PETフィルム上に澱粉と10%中和PAAとの質量比が各々表2に示した混合物割合の被膜を形成させた。被膜の厚みは1μmであった。さらに、該被膜が形成された各々のPETフィルムを230℃に調節した熱ロールに37秒間接触させることで熱処理を行った。得られた熱処理フィルムのPETフィルム側に接着剤（東洋モートン（株）製アドコート™AD335A、硬化剤；CAT10）層を介して無延伸ポリプロピレンフィルム（CPPフィルム、厚み50μm）をドライラミネートした。こうして得られたラミネートフィルム2枚のCPPフィルム面同士を重ね合わせ、富士インパルス社製インパルスシーラーを用いて3方シールし、該被膜が外表面に露出した内寸25cm×20cmの包装袋を作製した。さらに、包装袋の開放部分から蒸留水100mlを入れ、前記インパルスシーラーを用い開放部をシールし包装体とした。4方シールで囲まれた包装体の内寸は20cm×20cmであった。次いで、蒸留水を密封した包装体を表2に示した浸漬液約3リットルに浸漬した状態でトミー精工（株）製オートクレーブSD-30NDに移し、130℃、1.5kg/cm<sup>2</sup>の条件で20分間レトルト処理を行った。尚、レトルト処理時の浸漬液は実施例4～6は水道水を、実施例7は水酸化カルシウム0.2質量%水溶液、実施例8は水酸化マグネシウム0.2質量%水溶液、実施例9は炭酸マグネシウム0.2質量%水溶液、実施例10は酸化マグネシウム0.2質量%水溶液を各々用いた。レトルト処理後、包装体を開封し、各包装体片のラミネートフィルムを適当な大きさに切り離して、ラミネートフィルムとしての酸素透過度を測定した。結果を表2に示した。

【0052】（比較例1および2）水溶液B2、30質量部に対して水溶液A、70質量部を混合して得られた水溶液を、延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム；東レ（株）製ルミラー™S10、厚さ12μm）にリバースロールコーターを用いて、塗工乾燥し、PETフィルム上に澱粉と10%中和PAAの質量比30：70からなる混合物の被膜を形成させた。被膜の厚みは1μmであった。さらに、該被膜が形成されたPETフィルムを230℃に調節した熱ロールに37秒間接触させることで熱処理を行った。得られた熱処理フィルムの被膜側に接着剤（東洋モートン（株）製アドコート™AD335A、硬化剤；CAT10）層を介して無延伸ポリプロピレンフィルム（CPPフィルム、厚み50μm）をドライラミネートした。こうして得られたラミネートフィルム2枚のCPPフィルム面同士を重ね合わせ、富士インパルス社製インパルスシーラーを用いて3方シールし、該被膜が外表面に露出しない層構

成 (PET/該被膜/接着剤/ CPP) の、内寸25 cm × 20 cm の包装袋を作製した。さらに、包装袋の開放部分から蒸留水100 ml を入れ、前記インバルスシーラーを用い開放部をシールし包装体とした。4方シールで囲まれた包装体の内寸は20 cm × 20 cm であつた。次いで、蒸留水を密封した包装体を水道水約3リットル中に浸漬した状態で、トミー精工 (株) 製オートクレーブSD-30NDに移し、130℃、1.5 kg / \*

\* cm<sup>2</sup> の条件で20分間レトルト処理を行った (比較例1)。また、実施例4の包装体を蒸留水中で同様の条件下でレトルト処理した (比較例2)。処理後、包装体を開封し、包装体片のラミネートフィルムを適当な大きさに切り離して、ラミネートフィルムとしての酸素透過度を測定し、結果を表2に示した。  
【0053】  
【表2】

	(最外層)構成・質量比	レトルト時の浸漬液	レトルト後 酸素透過性*1	レトルト前 酸素透過性*1	レトルト前 ES架橋度*2
実施例 1	PVA/PAA=30/70	水道水	1.53 (0.3)	23.5 (4.6)	18
実施例 2	PVA/PAA=20/80	水道水	0.36 (0.07)	24.7 (6.8)	15
実施例 3	PVA/PAA=5/95	水道水	0.62 (0.12)	612 (126)	6
実施例 4	澱粉/PAA=30/70	水道水	0.28 (0.05)	9.8 (1.8)	20
実施例 5	澱粉/PAA=10/90	水道水	0.51 (0.1)	561 (116)	18
実施例 6	澱粉/PAA=20/80	水道水	0.28 (0.05)	56.1 (11)	12
実施例 7	澱粉/PAA=30/70	水酸化ナトリウム/蒸留水	0.28 (0.05)	9.8 (1.8)	20
実施例 8	澱粉/PAA=30/70	水酸化ナトリウム/蒸留水	0.28 (0.05)	9.8 (1.8)	20
実施例 9	澱粉/PAA=30/70	炭酸ナトリウム/蒸留水	0.26 (0.05)	9.8 (1.8)	20
実施例 10	澱粉/PAA=30/70	酸化ナトリウム/蒸留水	0.26 (0.05)	9.8 (1.8)	20
比較例 1	澱粉/PAA=30/70 (中間層)	水道水	1.04 (0.26)	9.8 (1.8)	20
比較例 2	澱粉/PAA=30/70 (最外層)	蒸留水	82 (16)	9.8 (1.8)	20

\*1単位： $\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{m}^2}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}} (30^\circ\text{C}, 80\% \text{RH, 測定})$   
\*2 ES架橋度：エスデル架橋度 (x10<sup>-2</sup>)

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱水性 (水や沸騰水に不溶性) で酸素ガスバリアー性に優れ、且つ、ガスバ

リヤー性能がレトルト処理などの熱水処理に対して安定である、食品等のレトルト包装用容器が提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 智明

茨城県新治郡玉里村大字上玉里18-13 呉  
羽化学工業株式会社樹脂加工技術センター  
内

(72)発明者 長谷川 智久

茨城県新治郡玉里村大字上玉里18-13 呉  
羽化学工業株式会社樹脂加工技術センター  
内